ÜBER DIE

DARSTELLUNG VON ZINKALKYLEN

UND DIE

EINWIRKUNG VON ZINKMETHYL AUF PARANITROBENZOYLCHLORID.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT
DER UNIVERSITÄT FREIBURG IM BREISGAU

VON

WILHELM SIEBER

AUS RUMBURG IN BÖHMEN.

1883

REICHENBERG.
DRUCK VON GEBRÜDER STIEPEL.

IM SELBSTVERLAGE DES VERFASSERS.

ÜBER DIE

DARSTELLUNG VON ZINKALKYLEN

UND DIE

EINWIRKUNG VON ZINKMETHYL AUF PARANITROBENZOYLCHLORID.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT
DER UNIVERSITÄT FREIBURG IM BREISGAU

VON

WILHELM SIEBER

AUS RUMBURG IN BÖHMEN.

REICHENBERG.
DRUCK VON GEBRÜDER STIEPEL.

IM SELBSTVERLAGE DES VERFASSERS.

Seinen lieben Eltern

IN DANKBARKEIT UND VEREHRUNG

GEWIDMET

VOM VERFASSER.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0197

Nachstehende Arbeit wurde im chemisch-technischen Laboratorium der technischen Hochschule in Karlsruhe auf Anregung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. Engler ausgeführt.

Für die werthvolle Unterstützung in Rath und That, die mir Herr Prof. Dr. Engler nicht nur während der Ausführung dieser Arbeit, sondern während fast meiner ganzen Studienzeit zu Theil werden liess, spreche ich auch an dieser Stelle meinen innigsten Dank aus.

ÜBER DIE DARSTELLUNG VON ZINKALKYLEN.

Die im Jahre 1849 von Frankland entdeckten Zinkverbindungen der sogenannten Alkoholradicale, haben für die Synthese vieler organischer Stoffe eine hohe Bedeutung erlangt.

Bei dieser Bedeutung der organischen Zinkverbindungen, wurde denn auch die Darstellung dieser Körper ein eifrig bebautes Feld seitens der Chemiker und da ausserdem das Vereinigungsstreben der Alkoholradicale und des Zinks gerade nicht gross, die Herstellung der Zinkverbindungen der Alkoholradicale desshalb auch eine schwierige ist, so entstand im Laufe der Zeit eine Anzahl von Darstellungsmethoden, welche zwar sämmtlich zum Ziele führen, in ihrer Durchführung aber insgesammt zu den schwierigsten präparativen Operationen gehören, auch in Bezug auf Ausbeute noch vieles zu wünschen übrig lassen.

Frankland[1]) erhielt zuerst Zinkmethyl, Zinkäthyl und Zinkamyl in geringen Quantitäten durch Erhitzen von Zink mit Jodmethyl, resp. Jodäthyl oder Jodamyl in zugeschmolzenen Röhren.

Auf diese Weise gelang es jedoch nur kleine Mengen der betreffenden Verbindungen zu erhalten.

Um eine Darstellung in grösserem Massstabe zu ermöglichen, bediente sich Frankland[2]) später eines kupfernen, cylindrischen Digestionsgefässes das mit hermetischem Schluss versehen und auf starken Druck eingerichtet war.

In diesem Apparat wurden metallisches Zink mit den betreffenden Jodalkylen unter Zusatz von absol. Äther längere Zeit bei hohem Druck erhitzt. Hiebei konnte Frankland beispielsweise 120—150 gr Zinkäthyl in einer Operation darstellen, dagegen liess sich das in derselben Art entstandene Zinkmethyl

---

[1]) Liebig's Ann., 85, 346. Jahresberichte d. Chem., 1849, 418.

[2]) Liebig's Ann., 95, 31.

bei der nachherigen Destillation nicht von dem beigemischten Äther trennen, wie es leicht bei dem Zinkäthyl gelang, so dass zur Darstellung des Zinkmethyls die Frankland'sche Methode nicht anwendbar war.

Liess Frankland dann Zink auf Jodmethyl ohne Gegenwart von Äther im Digestor einwirken, so entstand wohl Zinkmethyl, doch ist hier entweder die Reaction nicht vollständig und das gebildete Zinkmethyl lässt sich nicht vom unzersetzten Jodmethyl trennen, da die Siedepunkte beider nur um 1° verschieden sind, oder bei gesteigerter Erhitzung zersetzt sich das schon gebildete Zinkmethyl.

(Der Äther scheint als Verdünnungsmittel des Jodmethyls die Reaction gleichmässiger verlaufend zu machen.)

Man behalf sich deshalb längere Zeit hindurch, da wo man mit Zinkmethyl zu operiren hatte, mit der Lösung von Zinkmethyl in Äther, oder man verfuhr in der Weise (Wanklyn)[1]), dass man die bei der Darstellung von Zinkmethyl im Digestor entstandene ätherische Lösung wieder mit Zink und Jodmethyl in zugeschmolzenen Röhren behandelte, so dass man dann durch Destillation eine an Zinkmethyl reichere Lösung erhielt, brachte diese wieder mit Zink und Jodmethyl im geschlossenen Rohr zur Reaction und wiederholte diese Operation so oft, bis endlich die Menge des Äthers gegen die des Zinkmethyls unerheblich war.

Pebal[2]) beschreibt dann 1861 einen Apparat zur Darstellung beliebiger Mengen von Zinkäthyl. Er behandelt Jodäthyl und Äther mit gut mit Schwefelsäure angeätztem und getrocknetem Zink mehrere Stunden in der Kälte, dann unter Erwärmen, wobei als erste Bedingung des Gelingens das Zink gut angeätzt sein muss.

R. Rieth und F. Beilstein[3]) empfehlen zur Bereitung von Zinkäthyl eine Legirung von 4 Theilen Zink mit 1 Theil Natrium.

Zinknatrium wird mit Jodäthyl und zweckmässig etwas Sand in einer Kohlensäureatmosphäre während einiger Stunden erhitzt.

---

[1]) Jahresberichte der Chemie, 1860, 384.

[2]) Liebig's Ann., 118, 22. Jahresberichte der Chemie, 1861, 559.

[3]) Liebig's Ann., 123, 245; 126, 248. Jahresberichte der Chemie, 1861, 559; 1863, 477.

Es entstehen hiebei grosse Mengen von Gasen, namentlich Äthylen, trotzdem soll aber die Ausbeute der theoretischen nahe kommen.

P. Alexeyeff und F. Beilstein[1]) wenden zur Ersparniss an Zinknatrium ein Gemenge von Zinkdrehspähnen und Zinknatrium an.

E. T. Chapmann[2]) modificirt das Verfahren von Pebal in der Weise, dass er das Gemenge von angeätztem Zink, Jodäthyl und Äther mit etwas fertigem Zinkäthyl versetzt.

Zusatz von etwas fertigem Zinkäthyl zur Einleitung der Reaction nach dem Beilstein und Rieth'schen Verfahren empfiehlt auch Rathke.[3])

Butlerow[4]) bereitet Zinkmethyl in einem eisernen Digestor, in dem stark angeätztes Zink und Methyljodid während mindestens 5–6 Tagen auf 100° erhitzt werden. Man erhält dabei nach Butlerow's Angaben aus 1 kg verarbeitetem Jodmethyl $^3/_4$ der theoretisch berechneten Menge an Zinkmethyl.

Wichelhaus[5]) digerirt gesiebte Zinkfeile, also grobes Zinkpulver mit Jodäthyl auf dem Wasserbade und legt zur Erhöhung des Druckes etwas Quecksilber vor.

Nach einigen Stunden soll die Reaction zu Ende sein; die Ausbeute sei in der Regel 80 % der theoretischen Menge.

Ladenburg[6]) erhält aus Jodmethyl, Zinkfeile, Natriumamalgam und wenig Essigäther Zinkmethyl, indem er den Druck im Apparat durch Vorlegen einer 40 cm hohen Quecksilberschicht erhöht und während 36 Stunden allmählich bis 90° erhitzt.

Es entsteht so ein Zinkmethyl, das constant bei 47° siedet, aber immer noch etwas Jod beigemischt enthält.

Sämmtliche bis jetzt erwähnten Verfahren zur Darstellung von Zinkalkylen basiren auf der directen Einwirkung von Zink auf die Jodide der Alkoholradicale.

Dem Entdecker der organischen Zinkverbindungen Frankland, war es nicht gelungen, durch directe Einwirkung von Zink

---

[1]) Jahresberichte der Chemie, 1864, 469.
[2]) Jahresberichte der Chemie, 1867, 541.
[3]) Liebig's Ann., 152, 220.
[4]) Liebig's Ann., 144, 2.
[5]) Liebig's Ann., 152, 321.
[6]) Liebig's Ann., 173, 347.

auf Jodamyl reines Zinkamyl zu erhalten[1]), ebensowenig wie es andererseits gelingen wollte, Zinkmethyl aus Zink und Jodmethyl in grösseren Quantitäten rein darzustellen. Frankland beschloss desshalb die betreffenden Verbindungen auf einem Umwege zu gewinnen und es gelang ihm dies in Gemeinschaft mit Duppa[2]) mit Hilfe der Quecksilberalkyle. Die Jodide werden in die Quecksilberalkyle übergeführt und aus diesen durch geeignete Behandlung mit Zink die Zinkalkyle gebildet.

Zur Reindarstellung der Methylverbindung wird Quecksilberdimethyl mit feingekörntem Zink in einer zugeschmolzenen Röhre auf 120 ° 24 Stunden lang erhitzt, ähnlich wird die Äthylverbindung durch 36stündiges Erhitzen von Zink und Quecksilberdiäthyl in einer zugeschmolzenen tubulirten Retorte auf 100 °, dargestellt.

Die Gefässe, in denen sich die Reaction vollzieht, werden mehreremale geöffnet und die Flüssigkeit auf Quecksilber geprüft.

In ganz ähnlicher Weise wurde von Frankland und Duppa Zinkamyl rein gewonnen. Denselben Weg, welchen Frankland und Duppa zur Reindarstellung von Methyl-, Äthyl- und Amylzink verfolgten, schlug auch Cahours zur Bildung von Zinkpropyl[3]) und von Zinkbutyl[4]) ein.

Diese beiden organischen Zinkverbindungen entstanden so durch mehrstündiges Erhitzen von Quecksilberdipropyl mit Zink bezw. von Quersilberdibutyl mit Zink auf 120—130 °.

Bei Betrachtung der beschriebenen Darstellungsmethoden der Zinkalkyle zeigt sich, dass sie sämmtlich mehr oder weniger mit bedeutenden Übelständen verknüpft sind.

Für die Methoden, welche sich auf die directe Einwirkung von Zink auf die Jodide der Alkoholradicale gründen, beweist die Thatsache, dass sich mit ihrer Hilfe keine oder nur wenig reine Methyl- und Amylverbindung darstellen lassen (die Darstellung der Propyl- und Butylverbindung war noch gar nicht versucht worden), dass dieselben zu einer verallgemeinerteren Bedeutung nicht kommen konnten.

[1]) Liebig's Ann., 130. 117.
[2]) ibid.
[3]) Jahresberichte der Chemie, 1873, 518.
[4]) Ber. der deutsch. chem. Gesellschaft, 6 b, 1556.

Zwar gelang es später Butlerow auch direct aus Zink und Jodmethyl im eisernen Digestor Zinkmethyl in grösserer Menge zu bereiten, doch bedarf diese Operation einen solchen Aufwand an Zeit und muss bei so hohem Druck ausgeführt werden, dass das Butlerow'sche Verfahren als ein ungemein langwieriges und auch gefährliches bezeichnet werden muss.

Den von Frankland eingeführten Digestor hatte nun zwar Pebal durch eine Glasretorte ersetzt, jedoch bezog sich seine Methode nur auf die Darstellung von Zinkäthyl, ebenso bezweckte das von Rieth und Beilstein in Aufnahme gebrachte Verfahren nur die Bereitung von Zinkäthyl, Zinkmethyl konnte entweder nur nach Frankland mit Äther vermischt, mit Hilfe des Digestors bei hohen Drucken dargestellt werden, oder es blieb noch das sehr langwierige und nicht weniger gefährliche Butlerow'sche Verfahren zur Zinkmethylbereitung übrig.

Die höheren organischen Zinkverbindungen direct aus Zink und den betreffenden Jodalkylen herzustellen führte noch weniger zum Ziele und so war denn die einzige bekannte höhere organische Zinkverbindung, das Zinkamyl, nicht einmal im isolirten Zustande bekannt. Die anderen im Vorhergehenden angeführten Verfahren, mit Ausnahme desjenigen von Ladenburg, sind nur Abänderungen der Methoden nach Frankland, Pebal und Rieth und Beilstein und bedürfen daher keiner abgesonderten Betrachtung.

Nach Frankland und Duppa[1]) ist entschieden von beiden letzteren Verfahren dasjenige von Rieth und Beilstein das bessere, obgleich auch dieses nicht besonders befriedigende Resultate liefert.

Frankland und Duppa prüften das Pebal'sche sowie das Rieth und Beilstein'sche Verfahren bei Gelegenheit ihrer Arbeit über die Umwandlung der organischen Quecksilberverbindungen in die Zinkverbindungen. Sie erhielten nach Rieth und Beilstein's Methode nur ungefähr 40 % der theoretischen Menge. Die letztere Angabe bestätigte auch ein von mir angestellter Versuch.

166 gr gepulvertes Zinknatrium wurden mit 166 gr Jodäthyl und etwas Sand gemischt in eine mit Rückflusskühler verbundene

[1]) Liebig's Ann., 130, 117.

Retorte gebracht, das Ableitungsrohr des Kühlers tauchte unter Quecksilber.

Der Apparat wurde mit Kohlensäure gefüllt und auf dem Wasserbade auf circa 80°—90° erwärmt. Nach vielleicht dreistündigem Erhitzen begann der Kolbeninhalt dickflüssig zu werden und erstarrte dann in einiger Zeit vollständig; während sich die Reaction vollzog, entwichen fortwährend grosse Gasmengen.

Nach Beendigung der Erstarrung wurde der Apparat umgedreht, mit einem Auffangegefäss für das Destillat versehen und das Zinkäthyl aus dem Ölbade im Kohlensäurestrome abdestillirt. Es ging dann zwischen 140—190° über und betrug 25 gr oder 45 % der theoretischen Menge. Wie schon erwähnt, ist die Ausbeute bei dem Pebal'schen Verfahren abhängig von der guten Anätzung des granul. Zinks mit Schwefelsäure und beginnt die Reaction jedenfalls nicht besonders rasch und leicht, was besonders auch der Vorschlag von Chapmann, zur Mischung von Zink und Jodäthyl etwas fertiges Zinkäthyl zuzusetzen, beweist.

Schneller gelingt es jedenfalls, die Reaction nach dem Verfahren von Rieth und Beilstein einzuleiten, doch ist dieser Weg wieder durch die Darstellung des Zinknatriums complicirt.

Bei dem von Frankland und Duppa eingeführten Verfahren: aus Quecksilberverbindungen der Alkoholradicale die entsprechenden Zinkverbindungen darzustellen, bedarf es wohl des besonderen Hinweises auf die grosse Gefährlichkeit der Methode nicht, da wie ja bekannt, die organischen Quecksilberverbindungen Flüssigkeiten sind, deren Dämpfe ausserordentlich giftig wirken.[1])

Bedenkt man nur noch, dass in allen Fällen der Bereitung von Zinkalkylen aus organischen Quecksilberverbindungen die Umwandlung unter Druckerhöhung, die besonders bei der Darstellung der Methylverbindung eine sehr hohe wird, bewirkt wird, so kann wohl behauptet werden, dass trotz der vielleicht guten Ausbeuten, dieses Verfahren das zur allgemeineren Anwendbarkeit ungeeignetste ist.

Ladenburg's Verfahren endlich, zur Darstellung von Zinkmethyl, ist wohl ein sehr einfaches, es gelingt aber nach Laden-

[1]) Der englische Chemiker Phipson büsste bei dem Arbeiten mit Quecksilberalkylen das Leben ein.

burg's eigener Mittheilung nicht, nach seiner Methode ein jodfreies Zinkmethyl zu erhalten.

Im Jahre 1872 veröffentlichten Gladstone & Tribe[1]) die ersten Mittheilungen über die Darstellung und Wirkungsweise des sogenannten Kupferzinkelementes. Es wurde darnach dieses durch Zusammenhämmern von Kupfer- und Zinkfolie erhalten. Kupfer-Zink in Wasser gebracht rief Zersetzung desselben hervor.

Besser wirksames Kupfer-Zinkelement wurde dadurch erhalten, dass man Zinkfolie in einer Lösung von Kupfervitriol mit einer Schicht Kupfer sich bedecken liess.[2])

Im Verlaufe ihrer Untersuchungen fanden Gladstone und Tribe, dass das Kupfer-Zinkelement auch auf Jodäthyl zersetzend einwirke[3]) in der Weise, dass sich Jodzink und Zinkäthyl durch Vermittlung der Doppelverbindung Jodzinkäthyl, bei gleichzeitiger weiterer Zersetzung eines Theiles des Jodäthyls zu Gasen, bildet.

Sie erhielten bei diesen Versuchen im besten Falle eine Ausbeute von 66 %.

Im Weiteren wurde von ihnen die Einwirkung des Cu—Zn[4]) auf Jodamyl,[5]) auf Jodallyl,[6]) auf Propyl- und Isopropyljodid,[7]) auf die Haloidverbindungen der Olefine,[8]) auf Bromäthyl,[9]) dann wiederholt auf Jodmethyl[10]) studirt.

Es gelang so Gladstone und Tribe noch Zinkamyl, Zinkpropyl, dann auch bei einem Versuch aus Bromäthyl, Zinkäthyl und schliesslich aus Jodmethyl, nach vorherigen vergeblichen Versuchen, Zinkmethyl zu bilden, während, bei der Einwirkung des Cu—Zn auf die anderen erwähnten Jodide nur Kohlenwasserstoffe sich bildeten.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 5a, 299.
[2]) ibid., 5b, 814.
[3]) ibid., 6a, 200.
[4]) Ich werde in der Folge der Kürze halber oft das Kupfer-Zink mit Cu—Zn bezeichnen.
[5]) Berl. Berichte, 6a, 454.
[6]) ibid., 6b, 1550.
[7]) Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch., 6b, 1135.
[8]) ibid., 7a, 364.
[9]) ibid. ibid.
[10]) ibid.

Man sieht, dass das Kupfer-Zinkverfahren zur Darstellung von organischen Zinkverbindungen ein weit allgemeineres ist, als alle anderen, mit Ausnahme vielleicht der Frankland und Duppa'schen Methode mit Hilfe der Quecksilberalkyle.

Nur ist der bedeutende Übelstand, dass das auf die besprochene Weise darzustellende Cu—Zn ein sehr umständlich gebildeter Körper ist und die Methode meist schon desshalb nicht ausführbar, weil die nöthige Zinkfolie wohl nur in den seltensten Fällen zu bekommen ist.[1])

Um das Kupfer-Zinkverfahren daher zu allgemeinerer Anwendung bringen zu können, musste die Bereitungsweise des Cu—Zn einer gründlichen Umarbeitung unterzogen und die Vereinigung der Metalle vorerst auf einfachere Weise bewirkt werden.

Den beiden mehrfach erwähnten Experimentatoren glückte, nach vielen misslungenen Versuchen, die Vereinigung des Kupfers mit Zink durch Comprimiren von Zinkfolie mit feinvertheiltem Kupfer und nachheriges Erhitzen im Wasserstoffstrome bis zu dem Punkte wo das Zink zu erweichen begann. Die Prüfung der Reactionsfähigkeit des auf die Weise entstandenen Cu—Zn mit Jodäthyl ergab Übereinstimmung mit der von Gladstone und Tribe geschilderten Wirkung des aus Zinkfolie in Kupfervitriol hergestellten Cu—Zn.

Gleichzeitig wurde aber die Beobachtung gemacht, dass die Schnelligkeit der Reaction wesentlich von dem Mischungsverhältniss vom Zink zum Kupfer abhängig sei.

Ein Kupferzink, welches aus 9 Theilen Zink auf 1 Theil Kupfer dargestellt war, bewirkte in allen Fällen die schnellste Umwandlung. Aus diesem Grunde habe ich ebenfalls dieses Verhältniss bei allen meinen Versuchen — von denen im späteren die Rede sein soll — zu Grunde gelegt.

Von nun an wurde auch das vorherige Comprimiren der Zinkfolie mit dem feinvertheilten Kupfer nicht mehr vorgenom-

[1]) Ich hatte die Absicht einen Versuch mit aus Zinkfolie in Kupfervitriollösung dargestelltem Cu—Zn und Jodäthyl anzustellen, um mich mit der Wirkungsweise dieses Cu—Zn bekannt zu machen, konnte aber auch durch eine gewiss renommirte Firma, wie C. A. F. Kahlbaum in Berlin ist, nur auf eine diesbezügliche Anfrage die Auskunft erhalten: ein derartiges Präparat (Zinkfolie) sei ihr in Deutschland gar nicht bekannt.

men, und die Vereinigung einfach durch Erhitzen in Wasserstoff erreicht. Schliesslich wurde auch statt Zinkfolie nur gewöhnliche Zinkfeile verwendet und das Kupfer mit dem Zink statt in Wasserstoff durch Erhitzen im luftverdünnten Raume in folgender Weise zur innigen Vereinigung gebracht:[1])

„Je 9 Theile Zinkfeile und 1 Theil feinvertheiltes Kupfer werden in einem trockenen Kölbchen, durch dessen Korkverschluss eine Capillarröhre geht, unter vibrirender Bewegung in einer mässig heissen Bunsenflamme so lange erhitzt, bis die Zinkfeilspäne ihre Form zu verlieren und gelblich zu werden anfangen, ein kräftiges Umschütteln vor dem Zurückziehen aus der Flamme und längeres Umschwenken beenden die Reaction.

Die Metallcombination erscheint beim gelungenen Versuch als eine Masse dunkelgrauer nicht metallisch glänzender Körner. Die Feilspähne wurden durch Feilen von gewöhnlichem Zink und das Kupfer durch Reduction von Kupferoxydul mittelst Wasserstoff bereitet".

Es war jetzt also die Bereitungsweise des Kupferzinks so vereinfacht worden, dass, wenn noch eine einfachere Bereitung des feinvertheilten Kupfers -- das Gladstone und Tribe, wie erwähnt, durch Reduction von Kupferoxydul darstellten — ermöglicht wurde, der allgemeineren Einführung des Kupferzinks zur leichten Darstellung von Zinkverbindungen der Alkoholradicale nichts mehr im Wege stand.

Gladstone und Tribe hatten das aus Zinkfeile und feinvertheiltem, durch Reduction von Kupferoxydul gebildetem, Kupfer bereitete Cu—Zn nur in Betreff seiner Anwendbarkeit zur Darstellung von Zinkäthyl geprüft; sie erhielten bei einem in grösserem Massstabe angestellten Versuch 90,4 % der theoretischen Menge.

Ich stellte mir daher folgende Aufgabe:

1. Die Darstellung des zur Bereitung nöthigen staubförmigen Kupfers auf einfachere Weise als es bisher geschah zu erreichen, und
2. die Darstellung der organischen Zinkverbindungen nach dem Zinkkupferverfahren auch womöglich auf die anderen Glieder auszudehnen.

[1]) Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. 12 b, 1473.

Die Bereitung des Kupfers zur Herstellung von Cu—Zn wurde von Gladstone und Tribe durch Reduction von Kupferoxydul bewirkt. Das Kupferoxydul wird bekanntlich am besten aus Kupfervitriol durch Kochen mit alkalischer Traubenzuckerlösung ausgefällt und dann durch Erhitzen im Wasserstoffstrome reducirt. Bei der zur Reduction des Kupferoxyduls nöthigen Temperatur tritt leicht ein Zusammenbacken desselben ein und das resultirende Kupfer hat dann nicht diejenige staubförmige Beschaffenheit, welche, wie ich mich überzeugen konnte, ein Haupterforderniss für die Bildung des Cu—Zn, sowie für die vollkommene Reactionsfähigkeit des letzteren gegen Jodalkyle ist. Ausserdem ist die Reduction des Kupferoxyduls aus Kupferoxydlösungen durch Traubenzucker kaum eine besonders wohlfeile und leidet das Kupferoxydul an dem Übel, sich leicht zu Kupferoxyd zu oxydiren, wobei dann natürlich eine viel höhere Reductionstemperatur nöthig ist und ein Zusammenbacken der Theilchen unvermeidlich ist.

Aus dem letzten Grunde und weil Kupferoxyd nicht in genügend feinvertheiltem Zustande dargestellt werden kann, konnte auch das letztere nicht zur Bereitung von staubförmigem Kupfer herangezogen werden.

Die Darstellung des Kupfers aus Kupferoxyd wäre auch kaum eine einfachere und billigere als diejenige aus Kupferoxydul. Es konnte daher nur noch ein Weg zur Kupferbereitung benützt werden.

Bekanntlich wird durch metallisches Zink aus Kupferlösungen das Kupfer in Gestalt eines feinen Pulvers ausgefällt. Gelang es, das Kupfer bei diesem Vorgange in feinster Vertheilung zu erhalten, so war die Wahrscheinlichkeit vorhanden, damit ein Kupferzink darstellen zu können, welches zur Bereitung von Zinkalkylen sich ebenso eignen würde, wie Cu—Zn aus reducirtem Kupferoxydul und Zinkfeile.

In eine concentrirte Kupfervitriollösung wurde nach und nach granulirtes Zink eingeworfen, sofort begann die Ausfällung des Kupfers, das sich etwas zusammenballt. Man lässt so lange stehen, bis die Flüssigkeit entfärbt ist, giesst die Lösung des Zinksulfates ab, entfernt aus dem Rückstande das Zink durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure und wäscht dann so oft

mit Wasser aus, als das Waschwasser noch sauer reagirt. Das restirende Kupferpulver wird darauf auf ein Filter gebracht, mit Fliesspapier gut abgepresst, und in nicht zu dicker Schicht in einem Verbrennungsrohre im langsamen Wasserstoffstrome bei gelinder Erhitzung getrocknet.

Es resultirt zum Schluss ein Kupferpulver von so feinkörniger Natur, dass eine Portion davon in ziemlicher Entfernung von einer nichtleuchtenden Bunsenflamme verstäubt, dieselbe intensiv grün färbt.

Es musste nun vorerst festgestellt werden, ob ein mit Hilfe dieses Kupfers bereitetes Cu—Zn dieselbe Reactionsfähigkeit wie das von Gladstone und Tribe erhaltene besitze.

Zu diesem Zwecke wurde eine kleine Menge (etwa 10 cc) Jodäthyl mit Kupferzink zusammen in einem Kölbchen am Rückflusskühler auf 80° erhitzt, nach kurzer Zeit traten die für die Bildung von Zinkäthyl charakteristischen weissen Dämpfe auf und die Mischung begann zu erstarren. Das Erstarrungsproduct bestand aus der Doppelverbindung Jodzinkäthyl.

Da die Reactionsfähigkeit des Kupferzinks hierdurch als festgestellt zu betrachten war, konnte ich nun zum Studium der Reaction des nach dem modificirten Verfahren bereiteten Kupferzinks mit den verschiedenen Jodiden der Alkoholradicale übergehen.

Ich schicke nur noch einige Bemerkungen voraus, welche für die Bereitung und Wirkungsweise des Cu—Zn zu beachten sind. Wendet man zur Darstellung der Kupferzinkcombination ein schon etwas oxydirtes Kupfer an, so braucht die Reaction auf die Jodalkyle bedeutend längere Zeit zur Vollendung. Zweckmässig ist weiter, nur das körnige Kupferzink nichts aber oder nur wenig von dem immer mit entstehenden pulverförmigen anzuwenden, da bei Anwendung von letzterem, insbesondere bei der Methylverbindung, leicht Stossen im Kolben eintritt.

Werden grössere Mengen Kupferzink, über 100 gr, auf einmal dargestellt, so genügt ein einfacher Bunsen'scher Brenner nicht mehr, man muss dann je nach der Quantität Zwei- oder Dreibrenner gebrauchen; es währt auch natürlich die Zeit zur Bildung des Kupferzinks in einem solchen Falle beträchtlich länger.

I. Darstellung des Zinkäthyls.

Bei der Einwirkung von Kupfer-Zink auf Jodäthyl wurde im Allgemeinen in folgender Weise verfahren: Kupfer-Zink und Jodäthyl werden im Verhältniss von ungefähr 5 Cu–Zn auf 4 Jodäthyl in einem Kolben gemischt und auf dem Wasserbade auf 80–90° erhitzt.

Schon bei Beginn des Erwärmens erfolgt spurenweise die Bildung der festen Doppelverbindung, Jodzinkäthyl an den Wandungen des Kolbens oberhalb der Mischung. Nach einiger Zeit treten dann starke Dämpfe von Zinkäthyl auf, die Masse beginnt zu einem weissen, schön krystallinischen Körper zu erstarren.

Es gelingt auch, die Reaction hervorzurufen, wenn man Cu—Zn und Jodäthyl schnell auf 80—90° erhitzt und bei Luftabschluss stehen lässt. Nach einiger allerdings etwas längerer Zeit gesteht die ganze Masse zu dem vorhin erwähnten Zwischenproduct. In beiden angeregten Fällen wird ein kleiner Theil des Jodäthyls zu Gasen zersetzt.

Die letztere Art der Bildung der festen Doppelverbindung Jodzinkäthyl ist besonders interessant und bequem, weil es gelingt, ohne längeres Erwärmen die feste Verbindung zu erhalten. Diese Entstehungsweise des Jodzinkäthyls würde sich ihres eleganten Verlaufes wegen auch sehr gut für einen Vorlesungsversuch eignen.

Das Erstarrungsproduct ist nach den Ansichten von Frankland die Verbindung $Zn\begin{matrix}J\\C_2H_5\end{matrix}$, während Gladstone und Tribe es für eine Vereinigung von 1 Molecül Jodzink mit 1 Molecül Zinkäthyl, also ZnJ_2, $Zn(C_2H_5)_2$ halten.

Auf Grund der Folgerungen von Gladstone und Tribe[1]) dass:

1. Die Spaltung einer binären Verbindung specielle Function eines Elektroelementes wäre,
2. weil der krystallinische Körper immer etwas Zinkäthyl beigemischt enthielte,

[1]) Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 6, 200.

3. weil Zinkäthyl sich leicht mit Jodzink zu einem krystallinischen Körper verbindet, der das Aussehen der fraglichen Combination besitzt und bei ungefähr derselben Temperatur schmilzt,

war ich anfänglich geneigt, der Ansicht von Gladstone und Tribe beizupflichten, nachdem ich jedoch grössere Mengen der Verbindung in Händen hatte und so in der Lage war, deren Verhalten zu studieren, kam ich zu der Ansicht, dass, wie Frankland annimmt, eine wirkliche chemische Verbindung vorliegen müsse. Insbesondere weist die relativ schwere Zersetzbarkeit der Substanz mit Wasser darauf hin, dass der Körper eine wahre Verbindung und nicht eine molecülare Aneinanderlagerung sei.

Auch habe ich gefunden, dass bei Anwendung genügender Mengen Kupferzink, der festen Substanz kein freies Zinkäthyl beigemischt ist, was im Widerspruch mit der oben unter 2 angeführten Annahme von Gladstone und Tribe, „dass der krystallinische Körper stets etwas Zinkäthyl beigemischt enthalte", steht.

Es geht das daraus hervor, dass die Substanz an der Luft sich nicht von selbst entzündet und dass sie bei gewöhnlicher Temperatur mit Luft in Berührung sich nur langsam zersetzt. Ich liess ein offenes Probirgläschen mit der Doppelverbindung im Freien stehen, Entzündung trat, wie bemerkt, nicht ein und es dauerte einige Tage, bis die Zersetzung sich durch die ganze Masse erstreckt hatte. Ebenso zersetzt sich die Doppelverbindung mit Wasser zwar rasch, doch längst nicht mit so heftigen Erscheinungen, wie sie bei Gegenwart von freiem Zinkäthyl oder auch dann eintreten müssten, wenn der Körper nur eine molecülare Aneinanderlagerung wäre.

Der krystallinische Körper, welcher sich immer als Zwischenproduct bei der Darstellung von Zinkäthyl bildet, zerfällt beim weiteren Erhitzen in Zinkäthyl und Jodzink.

Indem ich eine Reihe von kleineren Vorversuchen unerwähnt lasse, beschränke ich mich darauf über die Versuche, welche die Darstellung von Zinkäthyl in grösserem Massstabe zum Zwecke hatten, zu berichten. Der Apparat für alle Versuche war sehr einfach: ein mit Rückflusskühler verbundener Kolben wurde mit der Mischung von Cu—Zn und Jodäthyl beschickt und mit

trockener Kohlensäure gefüllt. Das Kühlerableitungsrohr tauchte nur eben in Quecksilber um die Diffusion von Luft in den Apparat hintanzuhalten.

1. 215 gr Cu-Zn und 170 gr Jodäthyl wurden im Apparat auf dem Wasserbade auf 80–90° erhitzt. Nach ungefähr 1½ stündigem Erhitzen trat Erstarren ein. Darauf wurde der Apparat mit einem Kohlensäure-Entwicklungsgefäss verbunden und das Zinkäthyl unter langsamem Durchleiten von Kohlensäure abdestillirt. Die feste Doppelverbindung zersetzte sich zwischen 140–190°. An Zinkäthyl wurden 57 gr oder 86 % der theoretischen Ausbeute gewonnen.

2. 250 gr Cu-Zn und 220 gr Jodäthyl wurden im gleichen Apparat auf dem Wasserbade erwärmt. Die Erstarrung erfolgte nach zweistündigem Erhitzen und ergab die nachherige Destillation 73 gr Zinkäthyl oder 85 % der theoretischen Menge.

Das so gewonnene Zinkäthyl ist jodfrei und siedet constant bei 118°.

Aus dem Mitgetheilten dürfte ersichtlich sein, dass die Darstellung von Zinkäthyl nach dem Cu-Zn-Verfahren eine sehr leicht ausführbare ist und glaube ich, dass die dabei erzielten Ausbeuten wohl kaum mit einem anderen Verfahren zu erreichen sind.

II. Versuche mit Bromäthyl.

Von der Anschauung geleitet, dass es nicht ohne einige Wichtigkeit wäre, wenn es gelingen würde, aus Bromäthyl in ergiebiger Weise Zinkäthyl zu gewinnen, beschloss ich, auch die Einwirkung des Cu-Zn auf Bromäthyl zu studiren.

Auch Gladstone und Tribe[1]) hatten die Reactionsfähigkeit des Cu Zn mit Bromäthyl untersucht. Sie arbeiteten mit nach dreierlei verschiedenen Methoden hergestelltem Bromäthyl. Das angewandte Kupferzink hatten sie aus Zinkfolie und darauf gefälltem Kupfer bereitet.

Nur in dem einen Falle, wo das Bromäthyl aus Alkohol mit Hilfe von Bromphosphor dargestellt war, entstand ein krystallinischer Körper, Bromäthylzink, der dann beim Erhitzen auf 240° Zinkäthyl lieferte.

[1]) Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 7, 364.

Ich hatte zu meinen Versuchen ein in derselben Weise dargestelltes Bromäthyl (von C. A. F. Kahlbaum in Berlin) zur Verfügung, doch gelang es mir, auch unter auf's mannigfaltigste gewechselten Versuchsbedingungen nicht, Zinkäthyl resp. das krystallinische Zwischenproduct zu erhalten. Zunächst versuchte ich es durch einfaches Zusammenbringen von Cu—Zn und Bromäthyl und längeres Stehenlassen der Mischung bei gewöhnlicher Temperatur. Nachdem hier kein Erfolg zu constatieren war, wurde während mehrerer Stunden erhitzt, zuerst ohne, dann mit Druckerhöhung, bis zu 40 ^{cm} Quecksilber. Es war keine auf Bildung von Zinkäthyl bezügliche Reaction eingetreten. Bei einem neuen Versuch wurde die Reaction durch Zusatz von Aluminiumchlorid einzuleiten versucht, doch ebenfalls ohne Erfolg.

Da nun möglicherweise das Entstehen von Zinkäthyl, welches Gladstone und Tribe nur in einem Falle, bei Anwendung von Bromäthyl, das aus Alkohol und Bromphosphor dargestellt war, beobachtet hatten, sich durch die Anwesenheit von geringen Mengen Bromphosphor im Bromäthyl erklären liesse, wurde bei einem Versuch etwas Bromphosphor zur Cu-Zn- und Bromäthylmischung zugegeben, allein auch hier war kein Erfolg bemerkbar.

Bei diesem vollständigen Mangel an positiven Resultaten musste die Absicht, Bromäthyl zur Bereitung von Zinkäthyl zu verwenden, aufgegeben werden.

III. Darstellung von Zinkmethyl.

Bildung von Zinkmethyl bei der Berührung von Jodmethyl mit dem Cu-Zn-Element hatten schon Gladstone und Tribe[1]) beobachtet. Das aus Zinkfolie hergestellte Cu—Zn zersetzt Jodmethyl schon bei gewöhnlicher Temperatur, jedoch erst in längerer Zeit. So waren nach Gladstone und Tribe zur Umsetzung von 5 ^{cc} Jodmethyl mit Hilfe von drei Cu-Zn Paaren (aus $^1/_2$ Meter Folie gebildet) bei 18° 36—45 Tage erforderlich. Beim Erhitzen geht die Einwirkung schneller von Statten.

Diese langsame Bildung von Zinkmethyl kann deshalb nicht zur Darstellung desselben praktisch verwerthet werden und ich

[1]) Jahresberichte für Chemie 1879, 770. Berichte d. deutsch. chem. Ges. 12a, 134.

stellte mir deshalb die Aufgabe, um eine brauchbare Methode auf die Reaction zu gründen, das Verhalten des Cu—Zn gegen Jodmethyl näher zu studiren.

Werden Cu—Zn (aus Zinkfeile und feinvertheiltem Kupfer durch Erhitzen im luftverdünnten Raum gebildet) und Jodmethyl in einer mit Kohlensäure oder Wasserstoff gefüllten Retorte mit einander gemischt unter Luftabschluss stehen gelassen, so tritt bei gewöhnlicher Temperatur auch nach 12 Stunden keine Veränderung der beiden Körper ein. Bei einer weiteren ebenso angestellten Probe betrug die Zeit 48 Stunden, doch auch hier war keine Reaction eingetreten. Nach wie vor waren Jodmethyl und Cu—Zn unverändert in der Mischung vorhanden und keine Spur von Zinkmethyl nachzuweisen.

Auf diese Weise konnte also eine Darstellung von Zinkmethyl mit Hilfe von Cu—Zn nicht erreicht werden. Die Probe wurde nun auf dem Wasserbade erwärmt. Erhitzt man bei gewöhnlichem Luftdruck, so tritt auch nach mehrstündigem Erhitzen keine auf Zinkmethyl bezügliche Reaction ein. In Anbetracht der vorher erwähnten Angaben von Gladstone und Tribe muss also ein anderes Verhalten des durch Erhitzen von Zinkfeile und gefälltem Kupfer erhaltenen Cu—Zn gegen Jodmethyl gegenüber dem aus Zinkfolie und darauf gefälltem Kupfer bereiteten Cu—Zn constatirt werden, denn es musste doch, wenn eine auch noch so geringe Menge Zinkmethyl entstanden wäre, bei den charakteristischen Eigenschaften des letzteren, im Gemisch leicht erkannt werden.

Erst wenn man den Druck im Apparat durch Vorlegen einer 20—25 ^{cm} hohen Quecksilberschicht erhöht, zeigen sich kleine Mengen der bei Darstellung von Zinkmethyl immer entstehenden krystallinischen Zwischensubstanz von Jodzinkmethyl. Steigert man den Druck auf 40 ^{cm}, so geht schon mehr in Reaction ein, die Bildung des festen Zwischenproductes geschieht aber auch hier noch zu langsam.

Erst bei 60—70 ^{cm} Quecksilberdruck geht die Reaction in gewünschter Weise vor sich. Bei allen Versuchen kam folgende einfache Einrichtung des Apparates zur Anwendung: ein Kolben mit Rückflusskühler, dessen Ableitungsrohr bis zur erforderlichen Tiefe in Quecksilber taucht. Das Quecksilbergefäss ist zweckmässig eine an einem Ende geschlossene, starke eiserne Röhre.

Von den Versuchen seien die folgenden erwähnt:

1. 72 gr Jodmethyl und so viel Zinkkupfer, dass die Flüssigkeit noch einige Millimeter über dem letzteren steht (in diesem Falle 90 gr Kupferzink), wurden in den mit Kohlensäure gefüllten Kolben gebracht und auf dem Wasserbade allmählich bis 80° erhitzt; nach mehrstündigem Erhitzen trat bei etwa 60° Trübung der Flüssigkeit ein, am Rand derselben an der Kolbenwandung bildete sich ein weisser krystallinischer Überzug, bei weiterem Erhitzen vermindert sich das Zurücktropfen von Flüssigkeit, die Trübungen wurden stärker und es schossen krystallinische Bildungen an. Wegen vorgerückter Zeit musste von einem bis zum Schluss der Reaction andauerndem Erwärmen abgesehen werden und die Substanzen wurden während der Nacht sich selbst überlassen; am nächsten Morgen war der ganze Kolbeninhalt erstarrt. Der gebildete feste Körper ist das Analogon des Frankland'schen Jodzinkäthyls und zerlegt sich bei gesteigertem Erhitzen in Zinkmethyl und Jodzink.

Der Kolben wurde nun möglichst rasch vom Rückflusskühler entfernt und mit einem doppeltdurchbohrten Kork wieder verschlossen, eine Öffnung des letzteren stellt die Verbindung des Kolbens mit einem abwärts geneigten Kühler, die andere mit einem Kohlensäureapparat her. Unter fortwährendem schwachem Kohlensäurestrom wird durch Erhitzen im Ölbade aus der Doppelverbindung das Zinkmethyl ausgetrieben, während das Jodzink im Kolben zurückbleibt. Zum Auffangen des Zinkmethyls diente eine starkwandige an einer Stelle ausgezogene Glasröhre, deren Verengung nach Beendigung der Destillation mittels eines Gaslöthrohres schnell zugeschmolzen wurde. Auf diese Weise wurde das Zinkmethyl vor jeder Berührung mit Luft, mit welcher es sich bekanntlich sehr energisch zersetzt, bewahrt. Die letzten nicht verdichteten Theile Zinkmethyl, welche durch die Kohlensäure mitgerissen wurden, mussten, um eine Verstopfung der Röhre durch das bei der Zersetzung mit Luft sich bildende Zinkoxyd zu verhindern, in Benzol aufgefangen werden.

Die Destillation begann bei etwa 90° und war erst bei etwa 150° vollendet. Die Ausbeute betrug 18 gr oder 74 % der theoretischen Menge. Würde man die Menge des Zinkmethyls, welche nach Condensation der Hauptmasse durch den Kohlen-

säurestrom in das vorgelegte Benzol gelangt, noch hinzurechnen, so würde sich wahrscheinlich die Ausbeute nicht ganz unbeträchtlich erhöhen. Wegen der Leichtflüchtigkeit des Zinkmethyls entgeht immer ein Theil desselben der Verdichtung durch die Kühlung und kann nur durch Auffangen in Benzol oder absol. Äther gewonnen werden.

2. Ein zweiter Versuch, der mit grösseren Mengen und in etwas abgeänderter Weise zur Ausführung gelangte, lieferte ein wesentlich anderes Resultat.

Bei dem besonders in der Praxis üblichen Pebal'schen Verfahren der Zinkäthyldarstellung (die Kenntniss hievon verdanke ich der Freundlichkeit des Herrn Dr. Bannow in Berlin) wird zu dem Jodäthyl vor dem Zusammenbringen mit Zink etwas freies Jod zugesetzt. Möglicherweise konnte ein Jodzusatz bei der Zinkmethyl-Darstellung nach dem Zink-Kupferverfahren den Verlauf der Reaction günstig beeinflussen, es wurde daher bei dem nun zu beschreibenden Versuch dem Jodmethyl etwas freies Jod beigemischt.

Schon bei dem Vermischen mit freies Jod enthaltendem Jodmethyl entsteht eine Reaction, in Folge welcher jedoch nur sehr wenig Jodzinkmethyl sich bildet, dagegen starke Gasentwickelung eintritt. Erhitzt man nun in der bei Versuch 1) beschriebenen Weise unter 60—70 ^{cm} Quecksilberdruck, so ist hier wie dort der weitere Verlauf derselbe, nach mehrstündigem Erwärmen bis auf 80° entstehen Trübungen in der überstehenden Flüssigkeit, das Zurücktropfen von Flüssigkeit hört nach und nach ganz auf und nach vielleicht zwölfstündigem Erhitzen ist die Erstarrung durch die ganze Masse fortgeschritten. Wird nun wieder in der angegebenen Weise im Kohlensäurestrome, der Kolben von 90° allmählich auf 150° im Ölbade erwärmt, so destillirt das Zinkmethyl über. Die angewandte Menge Jodmethyl betrug 250 ^{gr}, die des Cu—Zn 300 ^{gr}; die Ausbeute nur 52 % der theoretischen Menge.

Die Verluste sind, wie aus der obigen Darstellung ersichtlich, jedenfalls durch die gewaltige Gasentwicklung bedingt. Es zeigt sich, dass ein freies Jod enthaltendes Jodmethyl, wie es im Handel nicht selten vorkommt, zur Darstellung von Zinkmethyl nach dem Kupfer-Zinkverfahren nicht zu gebrauchen ist. Denn es verläuft

in diesem Falle die Reaction wohl schneller, doch sind die durch die heftige Gasentwicklung bedingten Verluste viel zu gross.

3. Zu einem weiteren Versuch wurde deshalb wieder ein kein freies Jod enthaltendes Jodmethyl benützt. Es wurden wieder 250 gr Jodmethyl und 300 gr Cu—Zn unter denselben Versuchsbedingungen mit langsamer Temperatursteigerung im Wasserbade auf 80° erwärmt. Es treten dieselben Erscheinungen wie bei dem ersten Versuch ein, nach 16—20 Stunden währendem Erwärmen ist die Erstarrung vollendet. Die Ausbeute war in diesem Falle eine der theoretischen nahekommende, sie betrug 67 gr oder 80 %.

4. Ein letzter Versuch mit denselben Quantitäten Jodmethyl und Cu—Zn wurde anfänglich wie der vorige angestellt, nachdem jedoch die Temperatur auf 80° gestiegen und die Bildung des Jodmethylzinks eingetreten war, wurde die Flamme abgedreht und der Kolben langsam im Wasserbade erkalten gelassen, dann während etwa $1^1/_2$ Tagen sich selbst überlassen. In diesem Falle geht die Reaction wohl langsamer von Statten, das krystallinische Jodmethylzink enthält besonders an der Oberfläche, doch auch an den Gefässwänden Krystallblättchen von schöner Ausbildung und lebhaftem Glanz. Die Ausbeute an Zinkmethyl ist eine noch ein wenig bessere. Sie betrug 68 gr oder 81 % der theoretischen Quantität.

Das mit Hilfe des Cu—Zn-Verfahrens bereitete Zinkmethyl ist rein und zeigt den Siedepunkt 46°. Ich will es bei dieser Gelegenheit nicht unterlassen, der auch jetzt noch vielfach verbreiteten, von Butlerow jedoch bestrittenen Ansicht von der Giftigkeit des Zinkmethyls entgegenzutreten, indem ich in Folge eines verunglückten Versuches eine grössere Menge Zinkmethyldampf einathmen musste, hiebei wurden zwar die Respirationsorgane heftig gereizt, ich konnte aber keinerlei Symptome einer nachtheiligen Wirkung beobachten.

IV. Darstellung von Zinkpropyl.

Durch eine weiter oben angeführte Untersuchung[1]) lernten Gladstone und Tribe auch die Reaction ihres aus Zinkfolie bereiteten Cu—Zn mit Propyljodid kennen.

[1]) Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 6 b, 1135.

Das Kupferzink gab mit Jodpropyl bei von 80° auf 117° gesteigerter Erhitzung Zinkpropyl neben wenig Gas. Die Ausbeute soll 75 % der theoretischen Menge von Zinkpropyl betragen haben.

Das Zinkpropyl zeigte ein merkwürdiges und vom Zinkäthyl und Zinkmethyl abweichendes Verhalten. Während, wie bekannt, die letzteren in Form eines festen Körpers mit Jodzink vereinigt auftreten, bildet Zinkpropyl nach Gladstone und Tribe keine feste Zwischensubstanz, sondern es entsteht direct bei der Darstellung Zinkpropyl.

Das nach der von mir modificirten Bereitungsweise des Kupfer-Zinks erhaltene Cu-Zn reagirt sehr rasch mit Jodpropyl. Nach $^1/_4$stündigem Erhitzen einer Probe von Jodpropyl mit Kupfer-Zink im Ölbade bis auf den Siedepunkt des Jodpropyls (101°) entstehen weisse Dämpfe, die sich bei weiterem Erhitzen zusehends mehren. Gleichzeitig entsteht ein fester, weisser Körper (Jodzink). Wird die Temperatur während ungefähr einer Stunde stetig bis auf 110° gesteigert, so ist die Reaction zu Ende. Hierbei wird jedoch ein nicht geringer Theil des Jodpropyls nicht in Zinkpropyl umgewandelt, sondern liefert gasförmige Producte. Es entsteht so zwar keine ausgesprochene krystallinische und feste Zwischensubstanz, es bilden sich aber doch vielfach gewissermassen schwammig zu nennende Massen, die eine Vereinigung von Jodzink mit Zinkpropyl vermuthen lassen.

Durch Destillation im Kohlensäurestrome bei 170° 220° aus dem Ölbade erhält man dann das Zinkpropyl, doch anfänglich noch jodhaltig. Durch nochmalige Destillation lässt es sich, indem man einen zuerst übergehenden, jodhaltigen Theil für sich auffängt, leicht rein erhalten. Das resultirende Zinkpropyl ist eine schwere, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die bei 146—147° siedet.

Wie bei der Darstellung von Zinkmethyl und Zinkäthyl mittelst des Kupfer-Zinkverfahrens, wurden auch hier, um die Anwendbarkeit der Methode für Darstellungen in grösserem Massstabe zu prüfen, Versuche unter Anwendung grösserer Jodpropyl- und Cu-Zn-Mengen ausgeführt.

1. 30 gr Jodpropyl mit soviel Cu-Zn, dass das Jodpropyl das Kupferzink noch etwas überragt, wurden in einem Kolben,

der vorher mit Kohlensäure gefüllt war, im Ölbade während einiger Zeit auf etwa 100- 105° erhitzt. Der Druck im Apparat wurde durch Vorlegen einer ungefähr 10 cm hohen Quecksilberschicht erhöht. Der Beginn der Reaction lässt nicht lange auf sich warten, es traten die weissen Nebel auf und gleichzeitig entwich viel Gas. Die Temperatur wurde nun allmählich bis auf 120° erhöht und dann auf dieser Höhe so lange erhalten, bis die Gasentwicklung aufgehört hatte. Die Versuchsdauer betrug ungefähr 8 Stunden. Der Kolben wurde erkalten gelassen, schnell mit absteigendem Kühler versehen, zu gleicher Zeit mit einem Kohlensäureentwicklungsapparat in Verbindung gesetzt und das Zinkpropyl im schwachen Kohlensäurestrome abdestillirt. Die Probe ergab 8,2 gr jodhaltiges Destillat, welches bei der Rectification 7,3 gr reines Zinkpropyl — 55 % der theoretischen Menge lieferte.

2. Bei einem anderen Versuch wurden 50 gr Propyljodid angewendet. Wie bei dem vorigen Versuch wurde die Temperatur des Ölbades während einiger Zeit auf 100—105° erhalten, dann ebenfalls auf circa 120° gesteigert und so lange erhitzt, als noch Gase entwichen. Der Druck im Apparat wurde jedoch nicht erhöht und das Ableitungsrohr des Kühlers nur oben durch Quecksilber abgesperrt, um das Hineindiffundiren von Luft in den Apparat zu verhindern. Die Ausbeute war ungefähr dieselbe, wie bei dem vorigen Versuch. Von noch schwach jodhaltigem Zinkpropyl wurden 14 gr gewonnen, nach dem Umdestilliren ergaben sich 12 gr reine Verbindung oder 54,5 % der theoretischen Quantität.

Die Reaction des Cu-Zn auf das Jodpropyl hatte ungefähr 12 Stunden in Anspruch genommen. Als Folge des zweiten Versuches ergibt sich, dass eine Druckerhöhung im Apparat bei der Zinkpropyldarstellung nicht nöthig ist.

Während ich mit meinen Versuchen der Einwirkung von Zink-Kupfer auf Jodalkyle beschäftigt war, erschien in den Berichten der deutschen chem. Gesellschaft eine Mittheilung über die von einem russischen Chemiker A. Schtscherbakow[1]) bewirkte Darstellung von Zinkpropyl.

---

[1]) Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft, 14b., 1710.

Schtscherbakow erhitzte Propyljodid mit durch Schwefelsäure angeätzten Zinkspänen und etwas Zinknatrium 4 - 5 Tage lang auf dem Wasserbade und destillirte darauf das Zinkpropyl ab. Die Ausbeute betrug im Mittel 43,08 %. Den Siedepunkt fand Schtscherbakow bei 148°.

Etwas später enthielten dieselben Berichte eine Publikation von C. Pape[1]), welcher sich ebenfalls mit der Bereitung von Zinkpropyl befasste. Nach ihm werden Zinkfeile und Propyljodid so lange erhitzt, bis bei 130° kein Sieden mehr stattfindet, darauf wird das Zinkpropyl auf dem Ölbade abdestillirt und durch Umdestillation gereinigt.

Er erhielt circa 30 % der theoretischen Ausbeute. Pape versuchte die Darstellung von Zinkpropyl auch auf dem von Gladstone und Tribe[2]) angegebenen Wege, mit Hilfe des aus Zinkfolie und darauf gefälltem Kupfer bereiteten Cu-Zn-Elementes. Auf diese Weise will er aber nur 25 % der theoretischen Menge erhalten haben.

Den Siedepunkt des Zinkpropyls findet Pape bei 150°.

Bei einem Vergleich der beiden Darstellungsverfahren von Schtscherbakow und von Pape mit der von mir modificirten Kupfer-Zinkmethode zeigt sich, dass jedenfalls die letztere als die bessere bezeichnet werden muss und die höchsten Ausbeuten liefert.

V. Einwirkung von Kupfer-Zink auf Jodamyl.

Die Reindarstellung von Zinkamyl ist bisher nur Frankland und Duppa aus der Quecksilberverbindung und Gladstone und Tribe mit Hilfe von Cu-Zn (aus Zinkfolie und darauf gefälltem Kupfer gebildet) gelungen.

Es wäre daher jedenfalls nicht ohne einige Bedeutung gewesen, wenn es möglich gewesen wäre, mit der nach der bekannten Methode von mir bereiteten Cu-Zn-Combination Zinkamyl zu erhalten; meine diesbezüglichen in der verschiedenartigsten Weise ausgeführten Versuche ergaben indess nur negative Resultate; Zinkamyl konnte nicht gewonnen werden.

[1]) ibid. 14b., 1873.
[2]) A. a. O.

Es zeigt sich hier also, wie schon früher bei Gelegenheit der Einwirkung auf Jodmethyl, ein verschiedenes Verhalten der aus Zinkfeile und gefälltem Kupfer durch Erhitzen im luftverdünnten Raum bereiteten Kupferzinkcombination gegenüber der Wirkungsweise des aus Zinkfolie und darauf gefälltem Kupfer entstandenen Cu-Zn.

Bei dem ersten Versuch wurden etwa 10 cc Jodamyl (Siedepunkt 156°) mit der entsprechenden Menge Cu-Zn am Rückflusskühler auf dem Ölbade erhitzt. Die Luft im Versuchskölbchen war vorher durch Kohlensäure verdrängt worden.

Nach einstündigem Erwärmen trat bei 125° die Bildung eines weissen Anflugs ein, der sich bei gesteigerter Temperatur unter gleichzeitigem Auftreten weisser Nebel beständig vergrösserte. Die Gasentwicklung war vom Beginne bis zum Ende der Reaction eine nicht unbedeutende. Die Temperatur wurde allmählich bis auf 165° erhöht und auf dieser Höhe eine Zeit lang erhalten. Es resultirte festes Jodzinkamyl und eine nicht sehr bedeutende Menge einer Flüssigkeit, die nicht näher untersucht wurde. Die Probe blieb jetzt während mehrerer Tage sich selbst überlassen. Nach vielleicht 10 Tagen wurde sie weiter verarbeitet; die Flüssigkeit war verschwunden und dafür eine weitere Menge festen Jodzinkamyls entstanden.

Dieses ist im vorliegenden Falle ein undeutlich krystallinischer, von überschüssigem Cu-Zn grau gefärbter Körper, der an der Luft sich nicht entzündet, sich jedoch bald unter Zurücklassung von Jodzink und wahrscheinlich auch Zinkoxyd zersetzt.

Zum Behuf der Destillation wurde das Versuchskölbchen mit Kühler und Auffangegefäss für das Destillationsproduct verbunden, Kohlensäure durchgeleitet und im Paraffinbade von 220–290° erhitzt. Das Jodzinkamyl zersetzte sich unter Aufblähen und es ging eine kleine Menge einer Flüssigkeit über, die jedoch durchaus keine Eigenschaften des Zinkamyls besass, sich nicht an der Luft veränderte, kein Zink enthielt und einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch zeigte.

Eine zweite Probe Jodamyl und Kupfer-Zink, die anfangs in ähnlicher Weise wie die vorige behandelt, dann aber nicht unter Verschluss stehen gelassen, sondern direct aus dem Ölbade destillirt wurde, ergab im Wesentlichen dasselbe Resultat. Es war auch hier kein Zinkamyl nachweisbar.

Bei dem weiteren Versuch wurden Jodamyl und Cu-Zn bei einem um 15 cm Quecksilber gesteigerten Druck nach und nach auf 180° erhitzt, dann bis zur vollständigen Umwandlung in Jodzinkamyl verschlossen, bei gewöhnlicher Temperatur etwa 3 Wochen stehen gelassen.

Die Destillation wurde nun im Vacuum vorgenommen, es begann schon bei etwa 170° ein kleiner Theil überzugehen und bei ungefähr 250° war die Destillation zu Ende. Allein auch hier musste ein negatives Resultat constatirt werden. Die anfänglich übergehende Flüssigkeit war, in der Vorlage angelangt, sofort zu einem weissen amorphen Körper erstarrt, während die später übergehenden Theile flüssig blieben und dasselbe Verhalten zeigten, wie das Destillat der ersten beiden Versuche und kein Zinkamyl enthielten. Der feste weisse Körper, der aber nur in sehr geringer Menge entstanden war, enthielt Zink; er konnte aber wegen seiner geringen Menge nicht näher untersucht werden. Bei allen späteren Versuchen konnte bei der Destillation kein fester weisser Körper mehr erhalten werden.

Gladstone und Tribe[1]) hatten die Zersetzung des Zinkamyls bei der Destillation aus Jodzinkamyl dadurch zum grössten Theil zu verhindern gewusst, dass sie das aus dem Jodzinkamyl freiwerdende Zinkamyl in das Versuchskölbchen zurückfliessen liessen und erst dann im Vacuum abdestillirten.

Diese Änderung brachte ich bei einem folgenden Versuch zur Anwendung, allein auch da gelang es nur, eine Flüssigkeit zu erhalten, die, wenn überhaupt, doch nur Spuren von Zinkamyl enthielt. Für die Anwesenheit ganz geringer Mengen einer flüchtigen Zinkverbindung spricht nur die Beobachtung, dass etwas von dem Destillat in einem mit Sauerstoff gefüllten Cylinder geschüttelt, bis es verdampft ist, bei Annäherung einer Flamme unter Explosion verbrennt, dabei entsteht ein schwacher weisser Rauch (Zinkoxyd ?).

Als nun auch die Zersetzung des Jodzinkamyls und das Zurücktropfenlassen der Flüssigkeit wie auch die Destillation im Vacuum vorgenommen wurden, war im Destillat kein Zinkamyl vorhanden.

[1]) Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 6a., 454.

In keinem Falle entstand ein Destillat, in welchem sich mit zweifelloser Sicherheit hätte Zinkamyl nachweisen lassen. Es entsteht also durch Einwirkung von aus Zinkfeile und gefälltem Kupfer durch Erhitzen im luftverdünnten Raum bereiteten Cu-Zn wohl festes Jodzinkamyl, dieses liefert jedoch bei den hohen Destillationstemperaturen kein Zinkamyl, die Zersetzung geht weiter, sodass das gesammte Zink im Rückstande verbleibt.

Möglicherweise gelingt es, durch Extraction mit absol. Äther oder Benzol und geeignete weitere Behandlung der Extracte aus dem Jodzinkamyl Zinkamyl zu erhalten, ich konnte darauf bezügliche Versuche wegen Zeitmangel nicht mehr ausführen.

Obgleich Gladstone und Tribe bei der Reaction des aus Zinkfolie hergestellten Cu-Zn mit Jodamyl 43% der theoretischen Menge von Zinkamyl erhalten haben wollen, halte ich doch das Verfahren von Frankland und Duppa, Zinkamyl aus der bezüglichen Quecksilberverbindung zu bereiten, für das gegenwärtig allein sicher zum Ziele führende.

VI. Einwirkung von Kupfer-Zink auf Hexyljodid.

Gleichzeitig mit den auf Darstellung von Zinkamyl gerichteten Versuchen und ehe noch deren negatives Resultat bekannt war, wurde auch die Einwirkung des Cu-Zn auf Hexyljodid in Angriff genommen. Das angewandte Hexyljodid enthielt die secundäre Hexylgruppe, J an CH gebunden, war aus Manit durch Destillation mit HJ-Säure bereitet und siedete bei 137°.

Etwa 5 cc des Jodids wurden mit soviel Kupferzink gemischt, dass das Hexyljodid noch etwas höher stand, in einem Kölbchen mit Rückflusskühler auf dem Ölbade unter stetiger Temperatursteigerung erwärmt. (Die Luft im Apparat war durch Kohlensäure verdrängt worden.) Sehr bald trat lebhafte Gasentwicklung ein, nach $^1/_4$ Stunde bildeten sich bei 130° weisse Nebel, zu gleicher Zeit entstand ein fester gelblicher Körper, die Gasentwicklung war zu dieser Zeit am stärksten und nahm bei gesteigertem Erwärmen mehr und mehr ab, bis sie bei etwa 190° ganz aufhörte. Im Kölbchen blieb eine feste gelbliche Substanz und wie es schien, eine geringe Menge Flüssigkeit, denn der Körper sowohl als auch das überschüssige Kupfer-Zink waren feucht.

Die gelbliche Substanz, anscheinend ein Jodzinkhexyl, veränderte sich an der Luft nicht und entzündete sich auf dem Platinlöffel erhitzt unter Ausstossung von Zinkoxydrauch. Ein Destillationsversuch mit dieser Substanz musste zeigen, ob sich aus ihr Zinkhexyl gewinnen lasse. Das Jodzinkhexyl enthaltende Kölbchen wurde über freier Flamme so lange erwärmt, als noch verdichtbare Dämpfe übergingen. Das Destillat war eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, enthielt jedoch kein Zink, folglich auch kein sogenanntes Zinkhexyl. Bei einem weiteren Versuch wurde im Vacuum destillirt. Allein auch hier ergab sich im Destillat die Abwesenheit jeglicher Zinkverbindung.

Durch Destillation war also keine Zinkverbindung des Hexyls zu erhalten und konnte dieselbe möglicherweise noch durch Extraction mit absol. Äther oder Benzol bereitet werden. Die feste Substanz, die höchst wahrscheinlich ein Jodzinkhexyl ist, wurde mit wasser- und alkoholfreiem Äther am Rückflusskühler erwärmt, die ätherische Lösung abfiltrirt und im Vacuum verdunsten gelassen. Es blieb dann eine feste, weisse, leicht zerfliessende Masse von unangenehmem, kratzendem Geruch zurück, die sich als zinkhaltig erwies, von beigemischtem Jod aber nicht befreit werden konnte. Ich musste, da es nicht gelang das Jod zu entfernen, darauf verzichten, die Identität des Körpers festzustellen. Er ist anscheinend an der Luft beständig und zersetzt sich mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht. Wahrscheinlich ist es ein Jodzinkhexyl und noch mit Jodzink verunreinigt.

Die Einwirkung der Kupfer-Zinkcombination - dargestellt durch Erhitzen von Cu und Zn im luftverdünnten Raum — dürfte sich nach den im Vorstehenden mitgetheilten Versuchen kurz folgendermassen erklären lassen.

a) Es entstehen reine Zinkverbindungen:
   1. des Methyls mit einer Ausbeute von 80%;
   2. des Äthyls mit einer Ausbeute von 85% und
   3. des Propyls mit der Ausbeute von 55%.

b) Es bilden sich wohl feste Doppelverbindungen, diese geben aber bei der zu ihrer Zersetzung nöthigen hohen Temperatur keine freien Zinkalkyle, sondern die letzteren zer-

fallen im Entstehungsmomente in Folge der hohen Temperatur in Zink und Kohlenwasserstoffe. In dieser Weise verhalten sich Jodamyl resp. Jodhexyl gegen Cu-Zn.

Folglich eignet sich das modificirte Zink-Kupferverfahren nur zur Darstellung der drei niederen Glieder der organischen Zinkverbindungen (vielleicht auch zur Bereitung der Zinkverbindung des Butyls, auf welche die Untersuchung nicht ausgedehnt wurde), hier aber gewiss besser als jedes andere, wegen seines schnellen Verlaufes, der leichten Herstellungsweise und der leicht zu erzielenden Reinheit der betreffenden Zinkalkyle.

Insbesondere glaube ich hervorheben zu dürfen, dass es mit Hilfe des Cu-Zn-Verfahrens besonders leicht gelingen wird, in jedem chemischen Laboratorium, ohne besondere Vorrichtungen und mit entschieden viel geringeren Kosten als bisher, Zinkmethyl in beliebigen Quantitäten darzustellen[1]).

Die vorstehend mitgetheilten Versuche zur Darstellung von Zinkalkylen führte ich aus zum Zwecke der Bereitung grösserer Mengen von Zinkmethyl, die ich zur Synthese eines Paranitroacetophenons verwenden wollte. Obgleich meine Zeit vorwiegend durch die Bearbeitung der Gewinnungsweise der Zinkalkyle in Anspruch genommen wurde, habe ich doch noch einige Versuche der Einwirkung von Zinkmethyl auf Paranitrobenzoylchlorid durchführen können, deren Resultate ich im Folgenden zur Mittheilung bringe.

---

[1]) Im chem.-techn. Laboratorium zu Karlsruhe sind nach dieser Methode schon bedeutendere Mengen von Zinkmethyl dargestellt worden.

EINWIRKUNG VON ZINKMETHYL AUF PARANITROBENZOYLCHLORID.

Im Jahre 1853 sprach Chiozza[1] die Vermuthung aus, dass es gelingen müsse, durch Einwirkung der Zinkalkyle auf die Chloride der Säureradicale Ketone zu erhalten. Bei der damaligen, mit grossen Schwierigkeiten verknüpften Darstellungsweise der Zinkalkyle musste jedoch Chiozza darauf verzichten, diese Synthese selbst auszuführen und erst A. Freund[2] gelang es im Jahre 1860 in Pebal's Laboratorium die Synthese zur That zu machen. Freund erhielt auf diese Weise Dimethylketon (Aceton), Methyläthylketon, Diäthylketon, Äthylphenylketon. Die Reaction wurde immer in der Weise vollzogen, dass das Säurechlorid zu einer gutgekühlten ätherischen Lösung des Zinkalkyles langsam tropfenweise zugesetzt wurde.

Das Keton wurde dann durch Zersetzung des Gemenges mit Wasser freigemacht, mit diesem ausgezogen und destillirt. Gleichzeitig mit der Bildung von Ketonen entstanden bei Freund's Reactionen hochsiedende Körper, die er jedoch nicht näher untersuchen konnte, da es ihm nicht gelingen wollte, dieselben in zur Analyse geeignetem Zustande zu erhalten.

W. Kalle[3] erhielt aus Benzoylchlorid und Zinkäthyl Äthylphenylketon, ebenso hatte schon früher C. Friedel[4] aus Zinkmethyl und Bezoylchlorid Methylphenylketon (Acetophenon) dargestellt.

A. Popoff[5] hat dann durch Darstellung einer grösseren Anzahl von zur Fettreihe gehörigen und einigen aromatischen

[1]) Jahresberichte der Chemie 1853, 39b.

[2]) Wiener acad. Ber. 39, 845; Liebigs Ann. 118, 1.

[3]) Jahresberichte d. Chem. 1861, 642.

[4]) Compt. rend. 45, 1013

[5]) Jahresberichte der Chemie 1871, 523; Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft 4, 720; 5, 480.

Ketonen die Reaction verallgemeinert. Popoff wandte bei seinen Versuchen andere Mischungsverhältnisse der Zinkalkyle und Säurechloride an als Freund und zwar 1 Molecül Säurechlorid auf 2 Molecüle organische Zinkverbindung, während Freund die gerade entgegengesetzten Mengen zur Reaction brachte.

Popoff stützte sich dabei auf die Beobachtung Bütlerow's, dass Gemische von 2 Molecül Zinkalkyl und 1 Molecül Säurechlorid reinere Ketone geben, als Freund nach seinem Verfahren erzielte.

Dieses Verhalten blieb unaufgeklärt, bis D. Pawlow[1]) aus einer grösseren Anzahl zur Feststellung der Mischungsverhältnisse des zur Reaction gelangenden Zinkmethyls und Säurechlorids, in diesem Falle Acetylchlorid, folgern konnte, dass die Verhältnisse von 1 Molecül Zinkmethyl auf 2 Molecüle Säurechlorid die richtigen sind und bei Vergrösserung der Zinkmethylmenge gegenüber der des Säurechlorides die Ausbeute an Aceton fast gar nicht vergrössert wird, dass vielmehr das überschüssige Zinkmethyl nur als Auflösungsmittel dient und bei der Zersetzung mit Wasser ohne Nutzen verloren geht.

Die bei der Reaction nebenher sich bildenden hochsiedenden Körper erkannte Pawlow als Mesityloxyd und diesem ähnliche Substanzen, welche als durch Condensation des Acetons entstanden aufzufassen sind. Die Darstellung substituirter Ketone durch Einwirkung der Chloride substituirter Säureradicale auf die Zinkalkyle ist bislang noch nicht versucht worden, und sind insbesondere Nitrosubstitutionsderivate des Acetophenons bis jetzt nur durch directe Nitrirung des Acetophenons erhalten worden. Die letztere Reaction haben zuerst Engler und Emmerling[2]) ausgeführt, es entstand, je nachdem in der Kälte oder bei 40—50° nitrirt wurde, ein festes oder ein syrupförmiges Mononitroacetophenon.

Den Schmelzpunkt der festen Modification fand K. Buchka[3]) bei 80 - 81°, bei der Oxydation geht das feste Nitroacetophenon in Metanitrobenzoesäure über. Das syrupförmige soll nach Buchka ebenfalls, neben etwas Paranitrobenzoesäure, Metanitrobenzoesäure geben.

[1]) Liebigs Ann. 188, 104.
[2]) Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft. 3, 886.
[3]) ibid. 10, 1714.

Rummel[1]) erhielt durch Oxydation mit Chromsäure sowohl des festen, wie auch des syrupförmigen Nitroacetophenons nur Metanitrobenzoesäure.

Das feste Mononitroacetophenon ist also jedenfalls mit Bestimmtheit als zur Metareihe gehörig anzusehen, während das syrupförmige keine einheitliche Substanz zu sein scheint. Um sämmtliche 3 möglichen Isomeren des Mononitroacetophenons durch Einwirkung von Zinkmethyl auf die betreffenden Nitrobenzoylchloride darzustellen, wurden und werden gegenwärtig noch im chem.-techn. Laboratorium zu Karlsruhe dem entsprechende Untersuchungen ausgeführt, von welchen der auf Gewinnung von Paranitroacetophenon gerichtete Theil von mir bearbeitet wurde.

Darstellung von Paranitrobenzoylchlorid.

Dieser Körper ist bis jetzt noch nicht dargestellt worden, doch konnte ich mich bei Gewinnung desselben an die Arbeiten von L. Claisen und J. Shadwell[2]) sowie von Richardson[3]) und nachher von L. Claisen und Thompson[4]), welche das Chlorid der Ortho- und der Metanitrobenzoesäure dargestellt haben, anschliessen.

Paranitrobenzoesäure wird mit der äquivalenten Menge Phosphorpentachlorid in einer Retorte gut gemischt, die Reaction tritt bald ein, das Gemisch erwärmt sich und verflüssigt sich bei gewöhnlicher Temperatur fast ganz, man lässt die entstandene Salzsäure entweichen und vollendet die Reaction durch Erwärmen auf dem Wasserbade. Nach beendeter Einwirkung enthält die Retorte eine klare, bräunlich gefärbte Flüssigkeit, das Gemenge des gebildeten Säurechlorides mit Phosphoroxydchlorid. Man destillirt nun das Phosphoroxydchlorid im Vacuum durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbade ab. Es hinterbleibt dann das Säurechlorid als ein gelblich gefärbter, krystallinisch erstarrender Körper in der Retorte. Dasselbe kann durch Destillation im Vacuum gereinigt werden, hierbei zersetzt sich ein kleiner Theil

[1]) Jahresberichte der Chemie 1878, 628.
[2]) Bericht der deutsch. chem. Gesellschaft. 12a, 350.
[3]) ibid. 12a, 351.
[4]) ibid. 12b, 1943.

des Chlorides, das andere geht als gelbes in der Vorlage sofort erstarrendes Öl über. Destillirt man Paranitrobenzoylchlorid unter Atmosphärendruck so ist die Zersetzung zu weitgehend. Das Paranitrobenzoylchlorid ist eine gelblich gefärbte, strahlig krystallinische Substanz, die bei 70—71 ° schmilzt und im Vacuum zwischen 230 240 ° siedet. Es löst sich in Benzol, Äther und Alkohol und zersetzt sich an der Luft nach einiger Zeit gänzlich.

Darstellung des Paranitroacetophenons.

Um die Einwirkung des Paranitrobenzoylchlorides auf Zinkmethyl zu studiren, wurden die Reactionsverhältnisse von 1 Molecül Zinkmethyl auf 2 Molecüle Säurechlorid, welche sich nach den citirten Untersuchungen von Pawlow als die geeignetsten erwiesen, zur Anwendung gebracht.

Da jedoch Paranitrobenzoylchlorid als fester Körper nicht wohl direct mit Zinkmethyl zusammengebracht werden konnte, andererseits auch um die Reaction gleichmässiger verlaufend zu machen, kamen Säurechlorid und Zinkmethyl nicht unmittelbar als solche zur Einwirkung, sondern es wurden deren Lösungen in Benzol benützt.

In 5 Theilen Benzol wird 1 Theil Paranitrobenzoylchlorid gelöst, ebenso wird ein Theil Zinkmethyl mit 5 Theilen Benzol verdünnt. Die letztere Flüssigkeit befindet sich mit Kohlensäure überschichtet in einem Kolben, der zweckmässig, um ein häufiges gutes Umschütteln zu ermöglichen, ziemlich gross gewählt wird.

Ist nun der Kolben von Eis oder kaltem Wasser umgeben, so wird mit dem Zusatz von Paranitrobenzoylchloridlösung begonnen.

Um die bestmöglichen Bedingungen für die Reaction auszuprobiren, wurde eine Anzahl Versuche unter wechselnden Bedingungen ausgeführt, die folgenden Mittheilungen haben den Zweck hierüber Bericht zu erstatten.

Versuch 1.

Das Säurechlorid wird langsam tropfenweise zu der im Kolben befindlichen Zinkmethyllösung zufliessen gelassen, von Zeit zu Zeit wird umgeschüttelt, ist der letzte Tropfen des Säurechlorides eingebracht, so wird die entstandene homogene Flüssigkeit sofort in ein bereitstehendes Becherglas mit Wasser geschüttet und, um

möglichst innige Berührung des Wassers mit dem Reactionsgemisch zu bewirken, gut durchgerührt.

Beim Einbringen des Reactionsgemisches in Wasser entsteht sofort unter starker Gasentwicklung Zersetzung, eine gelb bis braun gefärbte Lösung im Benzol sammelt sich oben an, nach unten theilweise im Wasser suspendirt, scheidet sich ein starker weisser Niederschlag aus. Der weisse Niederschlag erweist sich bei der succesiven Behandlung mit kohlensaurem Natron und verdünnter Salzsäure als aus Paranitrobenzoesäure und Zinkhydroxyd bestehend.

Von der Lösung in Benzol soll des Weitern unten die Rede sein.

Es ergibt sich also aus der Betrachtung des Niederschlages, dass ein nicht unbedeutender Theil sowohl des Paranitrobenzoylchlorides wie auch des Zinkmethyls nicht in die Reaction eingegangen war, und daher die Umsetzung nur theilweise stattgefunden hatte. Da nun möglicherweise die zur Reaction angewandte Zeit nicht genügend war, so wurden noch folgende Versuche ausgestellt, wobei, wie auch bei allen späteren die Menge der abgeschiedenen Paranitrobenzoesäure resp. des Zinkhydroxyds das Kriterium zur Beurtheilung des Grades der Umsetzung abgaben.

Versuch 2.

Das wie oben erwähnt gelöste Paranitrobenzoylchlorid wird ebenfalls langsam, tropfenweise zur stark gekühlten Zinkmethyllösung zufliessen gelassen, das Reactionsgemisch dann aber nicht sofort in Wasser eingegossen, sondern erst $^1/_2$ Stunde stehen gelassen, während dieser Zeit öfters durchgeschüttelt und erst nach Verlauf derselben mit Wasser zersetzt. Auch hier treten dieselben Erscheinungen wie bei dem ersten Versuch ein, die Lösung in Benzol sammelt sich oben an, während ein ebenso starker (wie bei Versuch 1) aus Paranitrobenzoesäure und Zinkoxyd bestehender Niederschlag sich ausscheidet.

Versuch 3.

Bei einem weiteren Versuch wurde auch die Art des Einbringens des Säurechlorides einer Änderung unterzogen, dasselbe wurde anfangs langsam in die Zinkmethyllösung eintropfen gelassen, der letzte Theil jedoch, etwa ein Dritttheil der ganzen Menge des angewandten Chlorides, auf einmal einfliessen gelassen.

Von dem Reactionsgemisch wurde ein Dritttheil sofort in Wasser gegossen, ein zweiter Theil erst nach circa 20 Minuten, ein dritter nach etwa $^3/_4$ Stunden mit Wasser zersetzt.

Allein auch bei dieser Probe war die Reaction keine vollständige, in allen 3 Fällen bildete sich ein ungefähr gleich starker Niederschlag, der aus Paranitrobenzoesäure und Zinkmethyl bestand, ein wesentlicher Unterschied zwischen dem Verhalten der 3 Theilproben konnte nicht gefunden werden. Jedenfalls ist es am günstigsten, das resultirende Reactionsgemisch nach dem Zutropfenlassen des Säurechlorids sofort zu zersetzen. Dieses Verfahren wurde denn auch in der Folge bei der Einwirkung von Paranitrobenzoylchlorid auf Zinkmethyl immer eingehalten.

Bei den zur Erforschung der geeignetsten Versuchsbedingungen angestellten Versuchen waren natürlich die vergleichsweise angewandten Mengen an Säurechlorid respective Zinkmethyl immer dieselben.

Die bei allen Versuchen nach dem Eingiessen ins Wasser resultirende Lösung in Benzol wurde vom Wasser getrennt und zunächst zur Entfernung der immer in die Benzollösung mit übergehenden Paranitrobenzoesäure mit ganz schwacher Lösung von Natriumcarbonat wiederholt geschüttelt, darauf ebenso mit sehr verdünnter Salzsäure behandelt und zum Schluss noch mit Wasser gewaschen, die Flüssigkeiten mittelst des Scheidetrichters getrennt und die Lösung in Benzol verdunsten gelassen.

Es hinterbleibt dann eine bräunlichgelb gefärbte, feste Masse, die nun mit Äther behandelt als aus zwei Körpern bestehend sich zeigt, aus einem in Äther löslichen und einem darin unlöslichen, der jedoch nur in so geringen Quantitäten auftritt, dass er nicht analysirt werden konnte.

Die ätherische Lösung lässt man verdunsten, löst die rückständige krystallinische Masse, die noch bräunlich gefärbt sein kann, in absolutem Alkohol, in welchem sie sich leicht auflöst und krystallisirt den Körper wiederholt aus Benzol oder Alkohol, am besten aus letzterem, um.

In reinem Zustande krystallisirt die Substanz in prächtigen, langen und breiten, aber sehr dünnen Tafeln von schwach gelblicher Farbe, welche den Schmelzpunkt 56 ° zeigen. Als Lösungs-

mittel sind schon erwähnt worden Äther, Alkohol und Benzol, in Wasser ist der Körper unlöslich.

Mit einem merkwürdigen Verhalten der Substanz sollte ich bei den zur Kenntniss seiner Zusammensetzung angestellten Elementaranalysen bekannt werden. Wird nämlich die Temperatur im Verbrennungsrohre einigermassen hoch, ohne dass deshalb der Körper schon direct erhitzt zu werden braucht, so tritt plötzlich explosionsartige Zersetzung unter Hinterlassung schwerverbrennlicher Kohle ein.

Die Verbrennungen waren aus diesem Grunde nur mit den grössten Schwierigkeiten ausführbar und konnten auch, trotz aller angewandten Sorgfalt, nur annähernd übereinstimmende Resultate erhalten werden.

Bei der ersten Verbrennung im Schiffchen in Sauerstoff trat die erwähnte explosionsähnliche Zersetzung besonders rasch und heftig ein, doch verbrannte die rückständige Kohle noch verhältnissmässig gut, während bei den folgenden Verbrennungen im Schiffchen bei Gegenwart von Luft unverbrennliche Kohle zurückblieb; wurde die Substanz mit Kupferoxyd gemischt im geschlossenen Rohr verbrannt, so ergaben sich wenig bessere Resultate, eine geringe Menge Kohle blieb auch hier zurück, ebenso waren bei Anwendung von chromsaurem Blei nicht viel bessere Zahlen zu erzielen. Die besten Erfolge liessen sich noch dann erzielen, wenn die Substanz mit Quecksilberoxyd und feingepulvertem Kupferoxyd innig gemischt im geschlossenen Rohr verbrannt wurde. Der übrige Theil des Rohres wurde dabei mit Kupferoxyd gefüllt und vor die zum Auffangen des gebildeten Stoffes dienende Chlorcalciumröhre eine Kugelröhre, in der sich zerknittertes Blattgold befand, zur Aufsaugung des Quecksilberdampfes, eingeschaltet. Das Erhitzen geschah nur äusserst langsam und vorsichtig.

Besser stimmende Resultate als die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen gaben, waren bei den Stickstoffbestimmungen zu erzielen, denn hier hatte ja ein Rückstand von unverbrennlicher Kohle nur geringere Bedeutung.

Aus einer grösseren Anzahl von Analysen theile ich die folgenden, als die am besten stimmenden, mit:

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen:

I.	0,3080 gr	Substanz geben	0,6409 gr CO_2	= 0,1748 gr C
			0,1431 „ H_2O	= 0,0159 „ H
II.	0,2785 „	„ „	0,5694 „ CO_2	= 0,1553 „ C
			0,1152 „ H_2O	= 0,0128 „ H
III.	0,3055 „	„ „	0,6373 „ CO_2	= 0,1738 „ C
			0,1287 „ H_2O	= 0,0143 „ H
IV.	0,3790 „	„ „	0,8004 „ CO_2	= 0,2183 „ C
			0,1656 „ H_2O	= 0,0184 „ H
V.	0,1625 „	„ „	0,3432 „ CO_2	= 0,0936 „ C

Stickstoffbestimmungen:

1) 0,2705 gr Substanz gaben 0,0216 gr N
2) 0,2405 „ „ „ 0,0196 „ N

Berechnet für:		Gefunden:				
		I.	II.	III.	IV.	V.
$C_6 H_4 NO_2$	C = 58,18%	56,75	56,78	56,90	57,65	57,57
CO	H = 4,24 „	5,16	4,69	4,69	4,86	
CH_3	N = 8,48 „	1) 7.99	2) 8,15			

Trotzdem bei den meisten Analysen sich sehr erhebliche Differenzen gegenüber der für das Nitroacetophenon berechneten Menge von Kohlenstoff und Wasserstoff zeigen, glaube ich doch diesen Körper als Para-Nitroacetophenon ansprechen zu dürfen vor Allem in Rücksicht darauf, dass gerade die Analysen, welche unter Zusatz von Quecksilberoxyd ausgeführt wurden, ziemlich zutreffende Resultate ergaben.

Es wäre demnach der Körper ein Nitroacetophenon, in welchem sich, gemäss seiner Bildung aus Paranitrobenzoylchlorid und Zinkmethyl, die Nitrogruppe zur $CO . CH_3$ Gruppe in der Parastellung befindet.